



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

#4
11-26-01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 8月 8日

出願番号

Application Number:

特願2000-239698

出願人

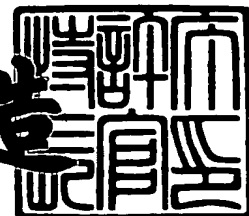
Applicant(s):

三洋電機株式会社

2001年 7月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3064583

【書類名】 特許願

【整理番号】 LFA1000002

【提出日】 平成12年 8月 8日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 4/52

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 木原 勝

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 馬場 良貴

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100103735

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 隆盛

【選任した代理人】

【識別番号】 100102635

【弁理士】

【氏名又は名称】 浅見 保男

【選任した代理人】

【識別番号】 100106459

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 英生

【選任した代理人】

【識別番号】 100105500

【弁理士】

【氏名又は名称】 武山 吉孝

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 072845

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9901715

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法およびこの正極活物質を用いたニッケル電極ならびにこのニッケル電極を用いたアルカリ蓄電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水酸化ニッケルを主成分とするアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法であって、

前記水酸化ニッケルを化学的に酸化する酸化工程と、

前記酸化された高次水酸化ニッケルを還元する還元工程とを備えたことを特徴とするアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 2】 水酸化ニッケルを主成分とするアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法であって、

前記水酸化ニッケルの表面をコバルト化合物で被覆する被覆工程と、

前記水酸化ニッケルを化学的に酸化する酸化工程と、

前記酸化された高次水酸化ニッケルを還元する還元工程とを備えたことを特徴とするアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 3】 水酸化ニッケルを主成分とするアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法であって、

前記水酸化ニッケルの表面をコバルト化合物で被覆する被覆工程と、

前記コバルト化合物をアルカリ熱処理して高次コバルト化合物に高次化する高次化工程と、

前記高次コバルト化合物で被覆された水酸化ニッケルを化学的に酸化する酸化工程と、

前記酸化された高次水酸化ニッケルを還元する還元工程とを備えたことを特徴とするアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 4】 前記酸化工程における酸化の程度および前記還元工程における還元の程度を調整することにより、還元後の高次水酸化ニッケルの平均価数を 2.10～2.30 価にするようにしたことを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 5】 前記還元工程は還元剤による化学的還元であることを特徴とする

請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 から請求項 5 のいずれかに記載の方法により製造された正極活物質と結着剤からなる活物質スラリーが多孔性電極基板に充填されていることを特徴とするニッケル電極。

【請求項 7】 請求項 6 に記載のニッケル電極と、負極と、これらの間を隔離するセパレータと、アルカリ電解液とを備えたことを特徴とするアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

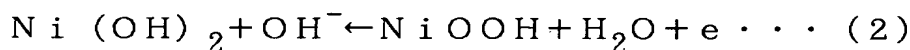
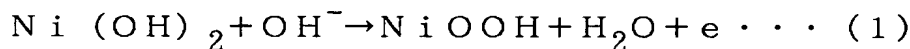
【発明の属する技術分野】

本発明はニッケル-水素蓄電池、ニッケル-カドミウム蓄電池などのアルカリ蓄電池に係り、特に、ニッケル電極に用いられる水酸化ニッケルを主成分とする正極活物質の製造方法の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】

この種のアルカリ蓄電池の正極として一般に用いられるニッケル電極は、充電時には、下記の (1) 式で示すように、2 価の水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) は 3 価のオキシ水酸化ニッケル (NiOOH) になり、放電時には、下記の (2) 式で示すように、3 価のオキシ水酸化ニッケル (NiOOH) は 2 価の水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) になる可逆反応を利用している。



【0003】

この反応は完全な可逆的反應ではなく、放電によりオキシ水酸化ニッケル (NiOOH) から水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) に戻る際に、2.2 価程度で放電反應が停止してしまうという現象が生じた。このため、負極には 0.2 価に相当する電気量が不可逆分として常に残存し、この残存した電気量は電池容量に寄与しないこととなる。

【0004】

そこで、このような負極での不可逆容量を削減する方法が、例えば、特許第 2 7 6 5 0 0 8 号公報で提案されるようになった。ここで、特許第 2 7 6 5 0 0 8 号公報において提案された方法にあっては、水酸化ニッケルを化学的に部分的に酸化した 2 価を超えるニッケル酸化物（高次水酸化ニッケル）を正極活物質として用いるようにしている。これにより、負極には不可逆分として残存するような電気量がなくなり、全ての電気量が電池容量に寄与することとなる。

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、予め水酸化ニッケルを酸化して高次化されたニッケル酸化物（高次水酸化ニッケル）とし、これを正極活物質として用いて作製した正極を放電させようとする、同じ質量の水酸化ニッケルを正極活物質として用いて作製した正極を放電させた場合と比較して、放電容量が低下するという問題を生じた。

【0 0 0 6】

これは、水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) を電気化学的に酸化（充電）すると、電気化学的に放電が容易な $\beta\text{-NiOOH}$ に変化するのに対して、水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) を化学的に酸化すると、放電が容易な $\beta\text{-NiOOH}$ 以外にも、電気化学的に放電し難い $\gamma\text{-NiOOH}$ が生成されるためである。この場合、 $\gamma\text{-NiOOH}$ は導電性が低く、自らが放電されない上に、導電性を阻害することにより、正極活物質全体の利用率が低下して放電容量が低下すると考えられる。

【0 0 0 7】

そこで、本発明は上記問題点を解消するためになされたものであり、高次化されたニッケル酸化物（高次水酸化ニッケル）に残存する $\gamma\text{-NiOOH}$ を減少させて、放電性が低下せず、かつ負極余剰容量を削減して高容量のアルカリ蓄電池が得られるようにすることを目的とするものである。

【0 0 0 8】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】

上記課題を解決するため、本発明のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法は、水酸化ニッケルを化学的に酸化する酸化工程と、酸化された高次水酸化ニッケル

ルを還元する還元工程とを備えるようにしている。このように、酸化工程により水酸化ニッケルを化学的に酸化して高次化すると、負極余剰容量を削減することができるので、高容量のアルカリ蓄電池が得られるようになる。

【0009】

この場合、化学的な酸化により、電気化学的に放電が容易な β -NiOOHが生成されるとともに、電気化学的に放電し難い γ -NiOOHが生成されるが、次の還元工程により高次化されたオキシ水酸化ニッケル(β -NiOOHおよび γ -NiOOH)が還元されて水酸化ニッケル($\text{Ni}(\text{OH})_2$)に変化することとなる。この還元時においては、 γ -NiOOHは β -NiOOHよりも還元されやすいので、 γ -NiOOHは減少して電気化学的に放電が容易な β -NiOOHが相対的に増大することとなる。これにより、正極全体としての導電性が向上するようになるため、活物質の利用率が向上して放電容量が増大し、高容量のアルカリ蓄電池が得られるようになる。

【0010】

また、本発明のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法は、水酸化ニッケルの表面をコバルト化合物で被覆する被覆工程と、水酸化ニッケルを化学的に酸化する酸化工程と、酸化された高次水酸化ニッケルを還元する還元工程とを備えるようにしている。このように、被覆工程により、水酸化ニッケルの表面をコバルト化合物で被覆すると、コバルト化合物は導電性が良好であるため、正極内に良好な導電ネットワークが形成されて、活物質利用率が向上して、高容量の蓄電池が得られるようになる。

この場合、水酸化ニッケルの表面に被覆されたコバルト化合物をアルカリ熱処理して高次コバルト化合物に変化させると、高次コバルト化合物はコバルト化合物よりもさらに導電性が良好であるため、一層、正極内に良好な導電ネットワークが形成されて、さらに活物質利用率が向上して、さらに高容量の蓄電池が得られるようになる。

【0011】

そして、高次水酸化ニッケルの平均価数が2.1価よりも低くなると負極での不可逆容量の削減量が充分でなく、電池の内部空間を有効に利用することができ

なくなる。一方、平均価数が2.3価よりも高くなると負極の充電量が小さくなることで、負極規制の電池となって容量が大幅に低下する。このことから、高次水酸化ニッケルの平均価数は2.10価以上で2.30価以下にすることが好ましい。

さらに、還元工程を還元剤による化学的還元により行うようにすると、電気化学的な還元に比べて大量のNiOOHを一度に還元できるようになるので、この種の正極活物質を高効率で製造することが可能となり、安価に製造することができるようになる。

【0012】

【発明の実施の形態】

1. ニッケル正極の作製

(1) 実施例1

質量比で金属ニッケル100に対して亜鉛3質量%、コバルト1質量%となるような硫酸ニッケル、硫酸亜鉛、硫酸コバルトの混合水溶液を攪拌しながら、水酸化ナトリウム水溶液を徐々に添加し、反応溶液中のpHを13~14に安定させて粒状の水酸化ニッケルを析出させた。次に、粒状の水酸化ニッケルに対して、10倍量の純水で3回洗浄した後、脱水、乾燥することにより、粒状の水酸化ニッケル活物質を作製した。

【0013】

ついで、このようにして作製された粒状の水酸化ニッケル活物質を、40℃~60℃の温度に維持された32質量%の水酸化ナトリウム水溶液中で攪拌しながら、次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)(酸化剤)を所定量滴下して、主成分の水酸化ニッケルを酸化(高次化)させて高次水酸化ニッケルとした。なお、水酸化ナトリウム水溶液中に滴下する次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)の滴下量は、2価の水酸化ニッケルを80質量%だけ3価のオキシ水酸化ニッケルに酸化させるだけの量とした。これらの粒子(高次水酸化ニッケル)を化学分析法により分析した結果、平均価数は2.80価であった。

【0014】

ついで、このようにして高次化された粒子(高次水酸化ニッケル)が生成され

た水溶液を攪拌しながら、所定量の過酸化水素 (H_2O_2) (還元剤) を滴下して、主成分の高次水酸化ニッケルを還元した。なお、水溶液中に滴下する過酸化水素 (H_2O_2) の滴下量は、生成した 3 価のオキシ水酸化ニッケルを 75 質量% だけ 2 価の水酸化ニッケルに還元させるだけの量とした。これらの粒子 (高次水酸化ニッケル) を化学分析法により分析した結果、平均価数は 2.20 価であった。

【0015】

ついで、この活物質を 10 倍量の純水で 3 回洗浄した後、脱水、乾燥することにより、粒状の高次水酸化ニッケル活物質 (正極活物質) を作製した。この正極活物質に 40 質量% の HPC (ヒドロキシルプロピルセルロース) ディスパーション液を添加混合して活物質スラリーを作製した。この活物質スラリーを発泡ニッケルからなる多孔性電極基板に所定の充填密度となるように充填した後、乾燥させて、所定の厚みになるように圧延して非焼結式ニッケル正極を作製した。この非焼結式ニッケル正極を実施例 1 のニッケル正極 a とした。

【0016】

(2) 実施例 2

実施例 1 と同様に、質量比で金属ニッケル 100 に対して亜鉛 3 質量%、コバルト 1 質量% となるような硫酸ニッケル、硫酸亜鉛、硫酸コバルトの混合水溶液を攪拌しながら、水酸化ナトリウム水溶液を徐々に添加し、反応溶液中の pH を 13 ~ 14 に安定させて粒状の水酸化ニッケルを溶出させた。次に、水酸化ニッケルが溶出した溶液に、反応溶液中の pH を 9 ~ 10 に維持するようにして硫酸コバルト水溶液を添加して、主成分が水酸化ニッケルである球状水酸化物を結晶核とし、この核の周囲に水酸化コバルトを析出させた。なお、水酸化コバルトの析出量は水酸化ニッケルに対して 10 質量% とした。

【0017】

ついで、この析出物を採取して、この析出物に対して 10 倍量の純水で 3 回洗浄した後、脱水、乾燥することにより、水酸化コバルト被覆層を有する粒状の水酸化ニッケル活物質を作製した。ついで、このようにして作製された粒状の水酸化ニッケル活物質を、40℃ ~ 60℃ の温度に維持された 32 質量% の水酸化ナ

トリウム水溶液中で攪拌しながら、次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) (酸化剤) を所定量滴下して、主成分の水酸化ニッケルを酸化 (高次化) させて高次水酸化ニッケルとした。

なお、水酸化ナトリウム水溶液中に滴下する次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) の滴下量は、2 価の水酸化ニッケルを 8 0 質量% だけ 3 価のオキシ水酸化ニッケルに酸化させるだけの量とした。これらの粒子 (高次水酸化ニッケル) を化学分析法により分析した結果、平均価数は 2. 8 0 価であった。

【0 0 1 8】

ついで、このようにして高次化された粒子 (高次水酸化ニッケル) が生成された水溶液を攪拌しながら、所定量の過酸化水素 (H_2O_2) (還元剤) を滴下して、主成分の高次水酸化ニッケルを還元した。なお、水溶液中に滴下する過酸化水素 (H_2O_2) の滴下量は、生成した 3 価のオキシ水酸化ニッケルを 7 5 質量% だけ 2 価の水酸化ニッケルに還元させるだけの量とした。これらの粒子 (高次水酸化ニッケル) を化学分析法により分析した結果、平均価数は 2. 2 0 価であった。

【0 0 1 9】

ついで、これらの活物質を 1 0 倍量の純水で 3 回洗浄した後、脱水、乾燥することにより、コバル被覆層を有する粒状の高次水酸化ニッケル活物質 (正極活物質) を作製した。この正極活物質に 4 0 質量% の HPC (ヒドロキシルプロピルセルロース) ディスパージョン液を添加混合して活物質スラリーを作製した。この活物質スラリーを発泡ニッケルからなる多孔性電極基板に所定の充填密度となるように充填した後、乾燥させて、所定の厚みになるように圧延して非焼結式ニッケル正極を作製した。この非焼結式ニッケル正極を実施例 2 のニッケル正極 b とした。

【0 0 2 0】

(3) 実施例 3

実施例 1 と同様に、質量比で金属ニッケル 1 0 0 に対して亜鉛 3 質量%、コバルト 1 質量% となるような硫酸ニッケル、硫酸亜鉛、硫酸コバルトの混合水溶液を攪拌しながら、水酸化ナトリウム水溶液を徐々に添加し、反応溶液中の pH を

13～14に安定させて粒状の水酸化ニッケルを溶出させた。次に、水酸化ニッケルが溶出した溶液に、反応溶液中のpHを9～10に維持するようにして硫酸コバル水溶液を添加して、主成分が水酸化ニッケルである球状水酸化物を結晶核とし、この核の周囲に水酸化コバルトを析出させた。なお、水酸化コバルトの析出量は水酸化ニッケルに対して10質量%とした。

【0021】

ついで、この析出物を採取して水洗、乾燥させて水酸化ニッケル粒子の表面に水酸化コバルト層を形成した複合粒子粉末を得た。ついで、この複合粒子粉末を100℃の加熱空気の雰囲気中で保持し、この複合粒子粉末に対して25質量%の水酸化ナトリウム(NaOH)を0.5時間噴霧した。これにより、水酸化ニッケル粒子の表面に形成された水酸化コバルト層は高次化されて高次コバルト化合物層となる。ついで、この複合粒子粉末に対して、10倍量の純水で3回洗浄した後、脱水、乾燥することにより、高次コバルト化合物被覆層を有する粒状の水酸化ニッケル活物質を作製した。

【0022】

ついで、このようにして作製された高次コバルト化合物被覆層を有する粒状の水酸化ニッケル活物質を、40℃～60℃の温度に維持された32質量%の水酸化ナトリウム水溶液中で攪拌しながら、次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)（酸化剤）を所定量滴下して、主成分の水酸化ニッケルを酸化（高次化）させて高次水酸化ニッケルとした。なお、水酸化ナトリウム水溶液中に滴下する次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)の滴下量は、2価の水酸化ニッケルを80質量%だけ3価のオキシ水酸化ニッケルに酸化させるだけの量とした。これらの粒子（高次水酸化ニッケル）を化学分析法により分析した結果、平均価数は2.80価であった。

【0023】

ついで、このようにして高次化された粒子（高次水酸化ニッケル）が生成された水溶液を攪拌しながら、所定量の過酸化水素(H₂O₂)（還元剤）を滴下して、主成分の高次水酸化ニッケルを還元した。なお、水溶液中に滴下する過酸化水素(H₂O₂)の滴下量は、生成した3価のオキシ水酸化ニッケルを75質量%だ

け 2 価の水酸化ニッケルに還元させるだけの量とした。この粒子（高次水酸化ニッケル）を化学分析法により分析した結果、平均価数は 2. 2 0 価であった。

【 0 0 2 4 】

ついで、この活物質を 1 0 倍量の純水で 3 回洗浄した後、脱水、乾燥することにより、粒状の高次水酸化ニッケル活物質（正極活物質）を作製した。この正極活物質に 4 0 質量%の H P C（ヒドロキシプロピルセルロース）ディスパージョン液を添加混合して活物質スラリーを作製した。この活物質スラリーを発泡ニッケルからなる多孔性電極基板に所定の充填密度となるように充填した後、乾燥させて、所定の厚みになるように圧延して非焼結式ニッケル正極を作製した。この非焼結式ニッケル正極を実施例 3 のニッケル正極 c とした。

【 0 0 2 5 】

（ 4 ） 比較例 1

実施例 1 と同様に、質量比で金属ニッケル 1 0 0 に対して亜鉛 3 質量%、コバルト 1 質量%となるような硫酸ニッケル、硫酸亜鉛、硫酸コバルトの混合水溶液を攪拌しながら、水酸化ナトリウム水溶液を徐々に添加し、反応溶液中の p H を 1 3 ～ 1 4 に安定させて粒状の水酸化ニッケルを析出させた。次に、粒状の水酸化ニッケルに対して、1 0 倍量の純水で 3 回洗浄した後、脱水、乾燥することにより、粒状の水酸化ニッケル活物質（正極活物質）を作製した。この粒子（水酸化ニッケル）を化学分析法により分析した結果、平均価数は 2. 0 0 価であった。

【 0 0 2 6 】

ついで、得られた正極活物質に 4 0 質量%の H P C（ヒドロキシプロピルセルロース）ディスパージョン液を添加混合して活物質スラリーを作製した。この活物質スラリーを発泡ニッケルからなる多孔性電極基板に所定の充填密度となるように充填した後、乾燥させて、所定の厚みになるように圧延して非焼結式ニッケル正極を作製した。この非焼結式ニッケル正極を比較例 1 のニッケル正極 x とした。

【 0 0 2 7 】

（ 5 ） 比較例 2

実施例 1 と同様に、質量比で金属ニッケル 100 に対して亜鉛 3 質量%、コバルト 1 質量%となるような硫酸ニッケル、硫酸亜鉛、硫酸コバルトの混合水溶液を攪拌しながら、水酸化ナトリウム水溶液を徐々に添加し、反応溶液中の pH を 13 ~ 14 に安定させて粒状の水酸化ニッケルを析出させた。次に、粒状の水酸化ニッケルに対して、10 倍量の純水で 3 回洗浄した後、脱水、乾燥することにより、粒状の水酸化ニッケル活物質を作製した。

【0028】

ついで、このようにして作製された粒状の水酸化ニッケル活物質を、40℃ ~ 60℃の温度に維持された 32 質量%の水酸化ナトリウム水溶液中で攪拌しながら、次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) (酸化剤) を所定量滴下して、主成分の水酸化ニッケルを酸化 (高次化) させて高次水酸化ニッケルとした。なお、水酸化ナトリウム水溶液中に滴下する次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) の滴下量は、2 価の水酸化ニッケルを 20 質量%だけ 3 価のオキシ水酸化ニッケルに酸化させるだけの量とした。この粒子 (高次水酸化ニッケル) を化学分析法により分析した結果、平均価数は 2.20 価であった。

【0029】

ついで、この活物質を 10 倍量の純水で 3 回洗浄した後、脱水、乾燥することにより、粒状の高次水酸化ニッケル活物質 (正極活物質) を作製した。この正極活物質に 40 質量%の HPC (ヒドロキシプロピルセルロース) ディスパーション液を添加混合して活物質スラリーを作製した。この活物質スラリーを発泡ニッケルからなる多孔性電極基板に所定の充填密度となるように充填した後、乾燥させて、所定の厚みになるように圧延して非焼結式ニッケル正極を作製した。この非焼結式ニッケル正極を比較例 2 のニッケル正極 y とした。

【0030】

2. 水素吸蔵合金負極の作製

ミッシュメタル (Mm: 希土類元素の混合物)、ニッケル、コバルト、アルミニウム、およびマンガン を 1 : 3.6 : 0.6 : 0.2 : 0.6 の比率で混合し、この混合物をアルゴンガス雰囲気の高周波誘導炉で誘導加熱して合金溶湯となす。この合金溶湯を公知の方法で冷却し、組成式 $Mm_{1.0}Ni_{3.6}Co_{0.6}Al_{0.2}$

$Mn_{0.6}$ で表される水素吸蔵合金のインゴットを作製した。この水素吸蔵合金インゴットを機械的に粉碎し、平均粒子径が約 $100\mu m$ の水素吸蔵合金粉末となし、この水素吸蔵合金粉末にポリエチレンオキサイド等の結着剤と、適量の水を加えて混合して水素吸蔵合金ペーストを作製した。このペーストをパンチングメタルに塗布し、乾燥した後、厚み $0.4mm$ に圧延して水素吸蔵合金負極を作製した。

【0031】

3. ニッケル-水素蓄電池の作製

上述のように作製した実施例1～3の各非焼結式ニッケル正極a, b, cおよび比較例1～2の各非焼結式ニッケル正極x, yとを用い、これらと上述した水素吸蔵合金負極とをそれぞれポリプロピレン製あるいはナイロン製の不織布のセパレータを介して巻回して、渦巻状の電極群を作製した後、この電極群を外装缶に挿入した。その後、外装缶内に電解液として30質量%の水酸化カリウム水溶液を注入し、更に外装缶を封口して、公称容量 $1200mAh$ のAAサイズのニッケル-水素蓄電池をそれぞれ作製した。

【0032】

ここで、非焼結式ニッケル正極aを用いた電池を実施例1の電池Aとし、非焼結式ニッケル正極bを用いた電池を実施例2の電池Bとし、非焼結式ニッケル正極cを用いた電池を実施例3の電池Cとした。また、非焼結式ニッケル正極xを用いた電池を比較例1の電池Xとし、非焼結式ニッケル正極yを用いた電池を比較例2の電池Yとした。

【0033】

4. 放電容量の測定

ついで、上述のように作製した実施例1の電池A、実施例2の電池B、実施例3の電池C、比較例1の電池Xおよび比較例2の電池Yをそれぞれ用い、これらの各電池をそれぞれ $120mA$ ($0.1C$)の充電電流で16時間充電した後、1時間休止させ、 $1200mA$ ($1C$)の放電電流で電池電圧が $0.5V$ になるまで放電させて、放電時間から放電容量を求め、比較例1の電池Xの放電容量を100としてその比率を算出すると、下記の表1に示すような結果となった。

【0034】

【表1】

電池 種類	正 極 活 物 質 の 態 様					放 電 容 量
	平均価数 (価)	酸化 処理	還元 処理	コバル ト被覆	コバルト の高次化	
A	2. 2	有り	有り	なし	なし	1 0 2
B	2. 2	有り	有り	有り	なし	1 0 5
C	2. 2	有り	有り	有り	有り	1 0 7
X	2. 0	なし	なし	なし	なし	1 0 0
Y	2. 2	有り	なし	なし	なし	9 4

【0035】

上記表1の結果から明らかなように、酸化剤による酸化（高次化）処理のみを行った比較例2の正極活物質yを用いた電池Yの放電容量は、酸化処理を行わなかった比較例1の正極活物質xを用いた電池Xの放電容量よりも小さいことが分かる。これは、正極活物質（水酸化ニッケル）を酸化剤によって酸化処理を施すと、 $\beta\text{-NiOOH}$ と $\gamma\text{-NiOOH}$ とが同時に生成される。その生成割合は反応条件によって異なるが、上記の反応条件においては、 $\beta\text{-NiOOH}:\gamma\text{-NiOOH}=3:1$ であった。

【0036】

したがって、比較例2の正極活物質yのように酸化剤によって平均価数が2.2価まで酸化（化学酸化）させると、正極活物質中には約5%（ $20\% \times 1/4$ ）の $\gamma\text{-NiOOH}$ が存在することとなる。この $\gamma\text{-NiOOH}$ は放電性が低くて導電性が悪いため、 $\gamma\text{-NiOOH}$ 自体が放電されない上に、導電性を阻害することにより、正極活物質全体の利用率が低下して放電容量が低下したと考えられる。

【0037】

一方、酸化剤による酸化（化学酸化）処理の後、還元剤による還元処理を行っ

た実施例1の正極活物質aを用いた電池Aの放電容量は、酸化処理を行わなかった比較例1の正極活物質xを用いた電池Xの放電容量と同等以上の放電容量であることが分かる。これは、上述と同様に、 $\beta\text{-NiOOH}$ と $\gamma\text{-NiOOH}$ との生成割合は $\beta\text{-NiOOH}:\gamma\text{-NiOOH}=3:1$ であり、実施例1の正極活物質aのように化学酸化で平均価数が2.8価まで酸化させると、正極活物質中には約20% ($80\% \times 1/4$) の $\gamma\text{-NiOOH}$ が存在することとなる。

【0038】

この正極活物質を還元剤で還元処理すると、 NiOOH は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ に還元されるが、 $\beta\text{-NiOOH}$ と $\gamma\text{-NiOOH}$ との還元割合は3:1ではなく、 $\gamma\text{-NiOOH}$ の方が還元されやすい。

これは $\beta\text{-NiOOH}$ よりも $\gamma\text{-NiOOH}$ の方が単位質量当たりの体積が約1.23倍大きいため、 $\gamma\text{-NiOOH}$ の方が還元剤との接触が起こりやすいためと推測できる。事実、2.8価から2.2価まで正極活物質を還元すると、正極活物質中に含まれる $\gamma\text{-NiOOH}$ は約2.5%であることが分かった。これは化学酸化のみを行った比較例2の正極活物質yの約半分である。

【0039】

このことから、実施例1の正極活物質aのように、化学酸化した後に還元処理を施すようにすると、放電性が低く導電性が悪い $\gamma\text{-NiOOH}$ が減少するとともに、放電性が高く導電性がよい $\beta\text{-NiOOH}$ が多く存在するようになるため、実施例1の正極活物質aを用いた電池Aにおいては、活物質の利用率が向上して放電容量が向上したと考えられる。

【0040】

また、実施例1の正極活物質aを用いた電池Aと、実施例2の正極活物質bを用いた電池Bおよび実施例3の正極活物質cを用いた電池Cとを比較すると、電池Bおよび電池Cの放電容量が大きいことが分かる。

これは、電池Bにあっては、正極活物質を酸化（高次化）する前に正極活物質の表面に水酸化コバルトの被覆層を形成しているため、水酸化コバルトは導電性が良好で正極内に良好な導電ネットワークが形成され、活物質利用率が向上して、放電容量が向上したと考えられる。

【0041】

また、電池Cにあっては、正極活物質の表面に形成された水酸化コバルトの被覆層がアルカリ熱処理により高次化されてアルカリカチオンを含む高次コバルト化合物の被覆層が形成されている。このアルカリカチオンを含む高次コバルト化合物は水酸化コバルトよりも導電性が良好であるため、一層、正極内に良好な導電ネットワークが形成されて、さらに活物質利用率が向上することとなる。これにより、さらに放電容量が向上したと考えられる。

【0042】

5. 高率放電容量の測定

ついで、上述のように作製した実施例1の電池A、実施例2の電池B、実施例3の電池C、比較例1の電池Xおよび比較例2の電池Yをそれぞれ用い、これらの各電池をそれぞれ120mA（0.1C）の充電電流で16時間充電した後、1時間休止させ、4800mA（4C）の放電電流で電池電圧が0.5Vになるまで放電させて、放電時間から高率放電時の放電容量を求め、比較例1の電池Xの放電容量を100としてその比率を算出すると、下記の表2に示すような結果となった。

【0043】

【表2】

電池 種類	正 極 活 物 質 の 態 様					高 率 放 電 容 量
	平均価数 (価)	酸化 処理	還元 処理	コバルト被覆	コバルト の高次化	
A	2.2	有り	有り	なし	なし	102
B	2.2	有り	有り	有り	なし	108
C	2.2	有り	有り	有り	有り	112
X	2.0	なし	なし	なし	なし	100
Y	2.2	有り	なし	なし	なし	90

【0044】

上記表 2 の結果から明らかなように、化学酸化処理のみを行った比較例 2 の正極活物質 y を用いた電池 Y の放電容量が大幅に低下していることが分かる。これは、 γ -NiOOH が存在することによる導電性の低下が、高率放電に伴って顕著になったためと考えられる。

また、実施例 2 の正極活物質 b を用いた電池 B および実施例 3 の正極活物質 c を用いた電池 C の放電容量が大幅に向上していることが分かる。これは、電池 B にあっては、正極活物質の表面に形成された水酸化コバルト被覆層により導電性が向上し、高率放電において容量向上効果が発揮されたと考えられる。

また、電池 C にあっては、さらに導電性が向上したアルカリカチオンを含む高次コバルト化合物の被覆層が正極活物質の表面に形成されているため、高率放電においてさらに容量向上効果が発揮されたと考えられる。

【 0 0 4 5 】

上述したように、本発明においては、水酸化ニッケルを酸化剤により酸化して高次化した後、高次化された水酸化ニッケルを化学的に還元するようにしている。このため、化学的な酸化により負極余剰容量を削減することが可能となり、還元時においては、 γ -NiOOH が減少して正極内の導電性が向上する。これにより、活物質の利用率が増大し、放電容量が増大して高容量のアルカリ蓄電池が得られるようになる。

【 0 0 4 6 】

なお、上述した実施の形態においては、酸化処理により平均価数を 2.8 価まで酸化し、還元処理により平均価数を 2.2 価まで還元する例について説明したが、高次水酸化ニッケルの平均価数が 2.1 価よりも低くなると負極の不可逆容量の削減量が充分でなく、電池の内部空間を有効に利用することができなくなる。一方、平均価数が 2.3 価よりも高くなると負極の充電量が小さくなることで、負極規制の電池となって容量が大幅に低下する。このことから、高次水酸化ニッケルの平均価数は 2.10 価以上で 2.30 価以下にすることが好ましいといえることができる。

【 0 0 4 7 】

また、上述した実施の形態においては、酸化処理する酸化剤として次亜塩素酸

ナトリウムを用いる例について説明したが、次亜塩素酸ナトリウム以外の酸化剤、例えば、ペルオキソ二硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、ペルオキソ二硫酸カリウム ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 等の他の酸化剤を用いても同様の効果が得られた。また、還元処理する還元剤として過酸化水素を用いる例について説明したが、過酸化水素以外の還元剤、例えばヒドラジン、ヨウ化水素等の他の還元剤を用いても同様の効果が得られた。

さらに、上述した実施の形態においては、本発明をニッケル-水素蓄電池に適用する例について説明したが、本発明はニッケル-水素蓄電池に限らず、ニッケル-カドミウム蓄電などの他のアルカリ蓄電池に適用しても同様な効果が期待できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高次化された正極活物質に残存する γ -NiOOH を減少させて、放電性が低下せず、かつ負極余剰容量を削減した高容量のアルカリ蓄電池を得る。

【解決手段】 硫酸ニッケル、硫酸亜鉛、硫酸コバルトの混合水溶液を攪拌しながら、水酸化ナトリウム水溶液を徐々に添加して水酸化ニッケルを析出させた。洗浄後、脱水、乾燥した水酸化ニッケルを、所定の温度に維持された水酸化ナトリウム水溶液中で攪拌しながら、酸化剤 (NaClO) を所定量滴下して、主成分の水酸化ニッケルを高次化 (例えば、平均価数は 2.8 価になる) させた。ついで、所定量の還元剤 (H_2O_2) を滴下して、主成分の高次水酸化ニッケルを還元 (例えば、平均価数は 2.2 価になる) した。洗浄後、脱水、乾燥することにより、高次水酸化ニッケル活物質 (正極活物質) とした。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
氏 名 三洋電機株式会社